

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-204774

出 願 人

Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社



2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3047891

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)

Takahiro ISHIZUKA)

Application No.: 09/887,103)

Filed: June 25, 2001)

For: COLORED PARTICULATE)
DISPERSION, INK FOR INK-JET)
RECORDING USING THE SAME, AND)
INK-JET RECORDING METHOD)



) Group Art Unit: Not Assigned

) Examiner: Not Assigned

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-204774

Filed: July 6, 2000;

Japanese Patent Application No. 2001-176019


Filed: June 11, 2001.

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: August 28, 2001

By: 
Jonathan D. Baskin
Registration No. 39,499

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00484

【提出日】 平成12年 7月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式
 式会社内

 【氏名】 石塚 孝宏

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西元 勝一

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色微粒子分散物、それを用いたインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

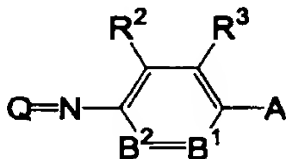
【請求項 1】 疎水性セグメントおよび親水性セグメントで構成されるブロック共重合体と油溶性染料とを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項 2】 前記油溶性染料が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の着色微粒子分散物。

一般式 (I)

【化 1】

一般式 (I)



(式中、Qは一般式 (I) で表わされる化合物が可視域および／または近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表わし、Aは $-NR^4R^5$ またはヒドロキシ基を表わし、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表わし、 B^1 は $=C(R^6)-$ または $=N-$ を表わし、 B^2 は $-C(R^7)=$ または $-N=$ を表わし、 R^2 、 R^3 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表わす。 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 および R^6 と R^7 は互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項 3】 前記ブロック共重合体がビニルポリマーであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 4】 前記ブロック共重合体がイオン性基を有し、該イオン性基の含有量が 0.2 mmol/g 以上 5.0 mmol/g 以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 5】 前記着色微粒子が、ブロック共重合体と油溶性染料とを含有

する有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に前記有機溶媒相を投入することにより乳化させて製造されたことを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 6】 前記着色微粒子が、疎水性高沸点有機溶媒を含有することを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、油溶性染料を含有する水系の着色微粒子分散物、前記着色微粒子分散物を含有してなるインクジェット記録用インク、および前記インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンタがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット記録用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】

しかし、前記水性インクの多くは、分子状態で溶解する水溶性染料を用いているため、透明性および色濃度が高いという利点があるものの、染料が水溶性であるため耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪いという問題がある。

【0004】

そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例

えば、特開昭 5 6 - 1 5 7 4 6 8 号、特開平 4 - 1 8 4 6 8 号、同 1 0 - 1 1 0 1 2 6 号、同 1 0 - 1 9 5 3 5 5 号等の各公報において提案されている。

ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とはいえず、前記水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に、色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【 0 0 0 5 】

一方、特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号、特開平 6 - 3 4 0 8 3 5 号、同 7 - 2 6 8 2 5 4 号、同 7 - 2 6 8 2 5 7 号、同 7 - 2 6 8 2 6 0 号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。また、特開平 1 1 - 2 6 9 4 1 8 号、米国特許 5 0 8 5 6 9 8 号の各公報には、疎水性セグメントと親水性セグメントで構成されるブロック共重合体を分散剤として使用する方法が提案されている。しかしながら、前記方法により得られたインクジェット用インクの場合、色調が不十分であり、色再現性が十分でないという問題がある。

【 0 0 0 6 】

また、特開平 9 - 5 9 5 5 2 号、同 9 - 1 1 1 1 6 3 号、同 9 - 2 5 5 8 8 7 号、同 1 0 - 3 6 7 2 8 号、同 1 1 - 2 8 6 6 3 7 号等の各公報には、カラー写真カプラーに芳香族ジアミンをカップリングさせた色素を使用することにより、上記の色調を改良できることが開示されている。しかしながら、これらにおいては、分散物の粒径あるいは粒径分布が大きい傾向があり、分散安定性や印字適性が十分なものではなく、受像紙の種類によって色調が変化するという問題がある。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、着色微粒子の粒径が小さく、かつ、分散安定性に優れ、紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、

かつ、耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供することを目的とする。また、本発明は、サーマル、圧電、電界または音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、前記ノズル先端における目詰まりの発生が少なく、紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ、耐水性、耐光性にも優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 疎水性セグメントおよび親水性セグメントで構成されるブロック共重合体と油溶性染料とを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物である。

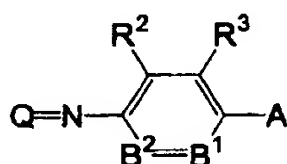
<2> 前記油溶性染料が下記一般式（I）で表される化合物であることを特徴とする<1>に記載の着色微粒子分散物である。

【0009】

一般式（I）

【化2】

一般式（I）



【0010】

式中、Qは一般式（I）で表わされる化合物が可視域および／または近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表わし、Aは-NR⁴R⁵またはヒドロキシ基を表わし、R⁴およびR⁵はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表わし、B¹は=C(R⁶)-または=N-を表わし、B²は-C(R⁷)-または=N=を表わし、R²、R³、R⁶およびR⁷はそれぞれ独立に

水素原子または置換基を表わす。 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 および R^6 と R^7 は互いに結合して環を形成してもよい。

【0011】

<3> 前記ブロック共重合体がビニルポリマーであることを特徴とする<1>または<2>に記載の着色微粒子分散物である。

<4> 前記ブロック共重合体がイオン性基を有し、該イオン性基の含有量が0.2 mmol/g以上5.0 mmol/g以下であることを特徴とする<1>から<3>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<5> 前記着色微粒子が、ブロック共重合体と油性染料とを含有する有機溶媒相に水を投入するか、もしくは水中に前記有機溶媒相を投入することにより乳化させて製造されたことを特徴とする<1>から<4>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

<6> 前記着色微粒子が、疎水性高沸点有機溶媒を含有することを特徴とする<1>から<5>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物である。

【0012】

<7> <1>から<6>までのいずれかに記載の着色微粒子分散物を含有してなることを特徴とするインクジェット記録用インクである。

<8> <7>に記載のインクジェット記録用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の着色微粒子分散物、インクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法について説明する。

(着色微粒子分散物)

前記本発明の着色微粒子分散物は、油性染料とブロック共重合体とを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなる。

【0014】

—油性染料—

本発明に使用可能な油性染料のうち、イエロー染料としては、任意のものを

使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料；などが使用することができる。これら以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を使用することができる。

【0015】

本発明に使用可能な油溶性染料のうちマゼンタ染料としては、任意のものを使用することができる。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料；例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料；等を使用することができる。

【0016】

本発明に使用可能な油溶性染料のうちシアン染料としては、任意のものを使用することができる。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；インジゴ・チオインジゴ染料；等を使用することができる。

【0017】

前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、

シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはカチオンを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0018】

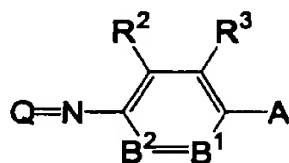
中でも、写真材料におけるカプラーおよび現像主薬から生成する色素は有効であり、そのような色素としては、下記一般式(I)で表される色素が好ましい。

【0019】

一般式(I)

【化3】

一般式(I)



【0020】

前記一般式(I)中、Aは $-NR^4R^5$ またはヒドロキシ基を表わし、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基を表わす。詳しくは、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。アルキル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル）、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスシクロ〔1, 2, 2〕ヘプタン-2-イル、ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含す

る。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。〕、アリール基（好ましくは炭素数 6 から 30 の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）または複素環基（好ましくは 5 または 6 員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数 3 から 30 の 5 もしくは 6 員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）を表す。

【0021】

R^4 および R^5 がアルキル基、アリール基または複素環基である場合、 R^4 および R^5 で表される基はさらに置換基を有してもよい。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、複素環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよび複素環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0022】

更に詳しくは、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。アル

キル基（好ましくは炭素数1から30のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3から30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル）、ビスクロアルキル基（好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスクロ〔1, 2, 2〕ヘプタン-2-イル、ビスクロ〔2, 2, 2〕オクタン-3-イル）、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含する。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。〕、

【0023】

アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。アルケニル基（好ましくは炭素数2から30の置換または無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビスクロアルケニル基（置換もしくは無置換のビスクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換もしくは無置換のビスクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基である。例えば、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン-1-イル、ビスクロ〔2, 2, 2〕オクト-2-エン-4-イル）〕、アルキニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）、

【0024】

アリール基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、*p*-トリル、ナフチル、*m*-クロロフェニル、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、複素環基（好ましくは5または6員の置換もしくは無

置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5もしくは6員の芳香族の複素環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*t*-ブトキシ、*n*-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3から20のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ)、複素環オキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換の複素環オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、

【0025】

アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、*N*，*N*-ジメチルカルバモイルオキシ、*N*，*N*-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、*N*，*N*-ジ-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ、*N*-*n*-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、*t*-ブトキシカルボニルオキシ、*n*-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、*p*-メトキシフェノキシカル

ボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、

【0026】

アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ、例えば、カルバモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2から30の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、

【0027】

スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ、炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5-トリクロロフェニルス

ルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリアルチオ基(好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリアルチオ、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、複素環チオ基(好ましくは炭素数2から30の置換または無置換の複素環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0から30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、

【0028】

アルキルおよびアリアルスルフィニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換または無置換のアリアルスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキルおよびアリアルスルホニル基(好ましくは、炭素数1から30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換または無置換のアリアルスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2から30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリアルカルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル)、アリアルオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7から30の置換もしくは無置換のアリアルオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル

、エトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル)、

【0029】

カルバモイル基（好ましくは、炭素数1から30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N*, *N*-ジメチルカルバモイル、*N*, *N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリールおよび複素環アゾ基（好ましくは炭素数6から30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換もしくは無置換の複素環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、*p*-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基（好ましくは、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド)、ホスフィノ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、ホスフィニルオキシ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基（好ましくは、炭素数2から30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基（好ましくは、炭素数3から30の置換もしくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)が挙げられる。

【0030】

Aは $-NR^4R^5$ であることが好ましい。 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基であることが好ましく、水素原子、アルキル基または置換アルキル基であることがさらに好ましく、炭素原子数が1~18のアルキル基または炭素原子数が1~18の置換アルキル基であることが最も好ましい。

【0031】

前記一般式 (I) 中、 B^1 は $=C(R^6)-$ または $=N-$ を表わし、 B^2 は $-C(R^7)=$ または $-N=$ を表わす。 B^1 および B^2 が同時には $-N=$ とならない場合が好ましく、 B^1 が $=C(R^6)-$ 、 B^2 が $-C(R^7)=$ となる場合がさらに好ましい。

【0032】

前記一般式 (I) において、 R^2 、 R^3 、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表わす。前記置換基は、炭素数 1～30 の置換基であるのが好ましく、具体例は R^4 および R^5 で表わされる基の置換基として挙げたものと同じである。

【0033】

R^2 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基またはウレイド基であるのが好ましく、さらに好ましくは水素原子および炭素数 1～3 のアルキル基である。

【0034】

R^3 、 R^6 および R^7 は水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基またはウレイド基であるのが好ましく、さらに好ましくは水素原子および炭素数 1～3 のアルキル基であり、また最も好ましくは水素原子である。

【0035】

尚、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 および R^6 と R^7 は互いに結合して環を形成してもよい。

【0036】

前記一般式 (I) 中、Q は一般式 (I) で表される化合物が可視域および／または近赤外域に吸収を有するために必要な原子団を表し、詳しい説明は、特願 2000-80259 号明細書に記載のとおりである。前記原子団の好ましい例は、特願 2000-80259 号明細書に記載の $(C_p-1) \sim (C_p-28)$ である。

【0037】

前記一般式 (I) で表される油溶性アゾメチン色素は、その置換基に炭素数の

総数が 8 から 4 0 (より好ましくは 1 0 から 3 0) の耐拡散基を少なくとも 1 つ有することが好ましい。前記一般式 (I) で表される油溶性アゾメチン色素は、分子内に色素の骨格を 2 個以上有するビス型、トリス型、テロマー型、またはポリマー型の化合物であってもよい。この場合には炭素数の範囲は規定外であってもよい。

【 0 0 3 8 】

前記一般式 (I) で表される油溶性アゾメチン色素は、分子内に褪色を抑制する効果がある原子団を有していてもよく、好ましい褪色を抑制する効果がある原子団は特開平 3 - 2 0 5 1 8 9 号公報に記載されているものである。

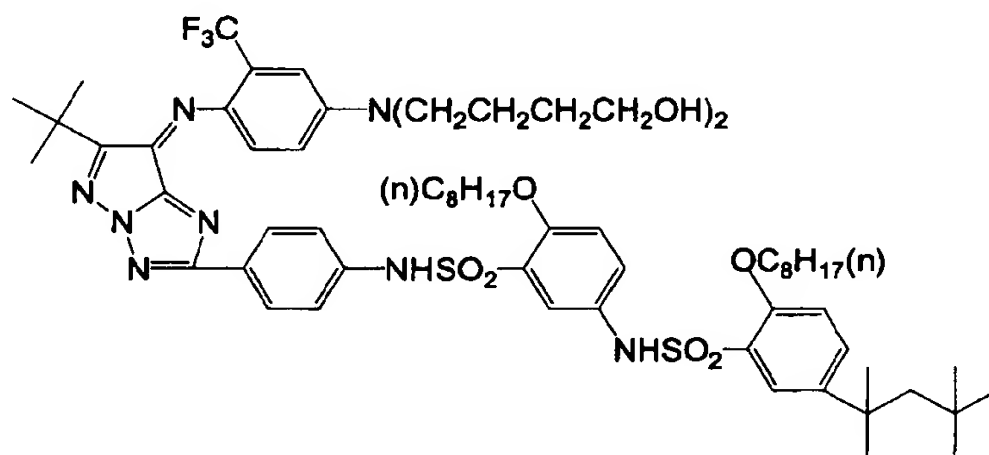
【 0 0 3 9 】

以下に、前記一般式 (I) で表される油溶性アゾメチン色素の具体例 (例示化合物 M - 1 ~ 1 6 および例示化合物 C - 1 ~ 9) を示すが、本発明に用いられる油溶性染料は以下の具体例に限定されるものではない。

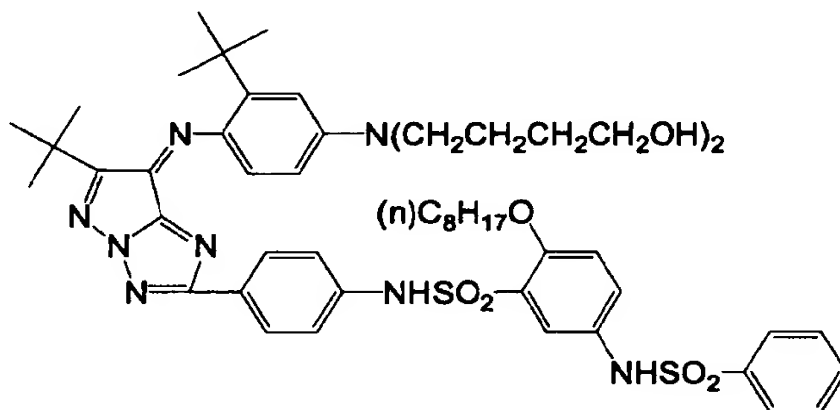
【 0 0 4 0 】

【化 4】

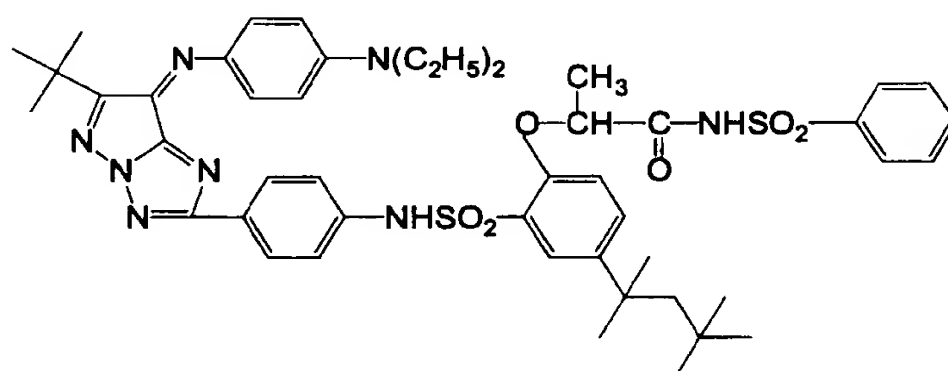
M-1



M-2



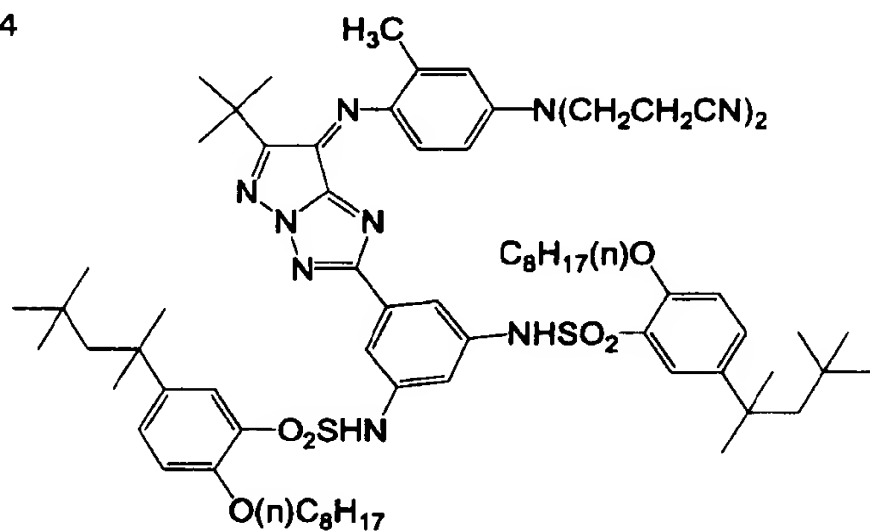
M-3



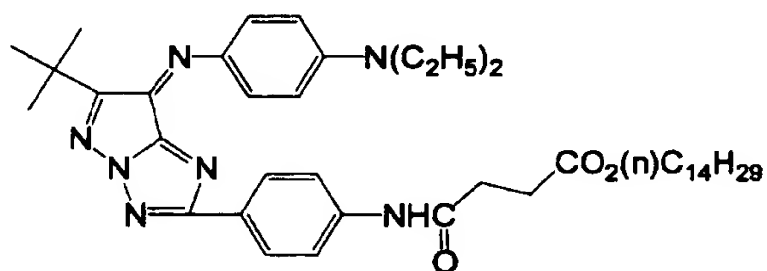
【0041】

【化 5】

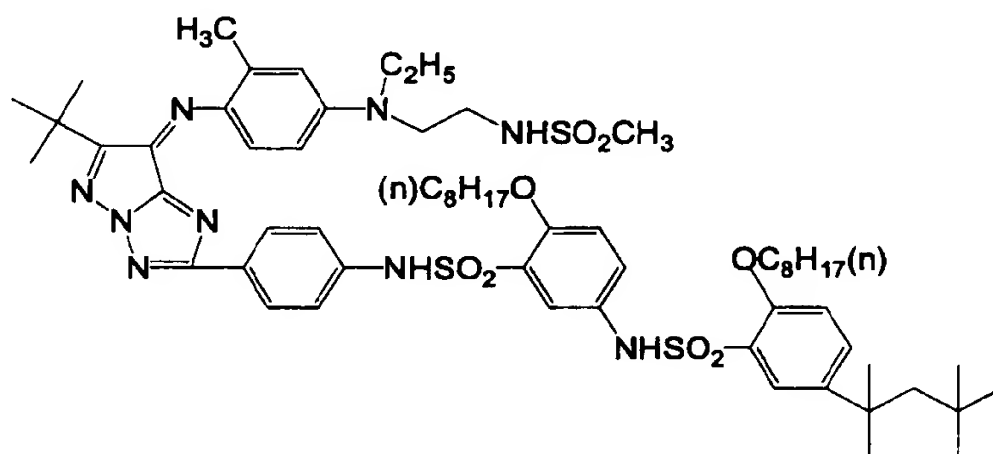
M-4



M-5



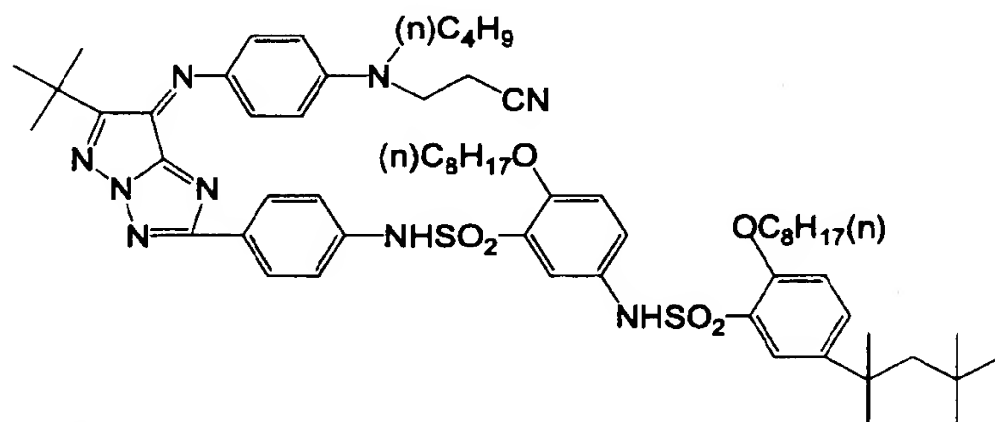
M-6



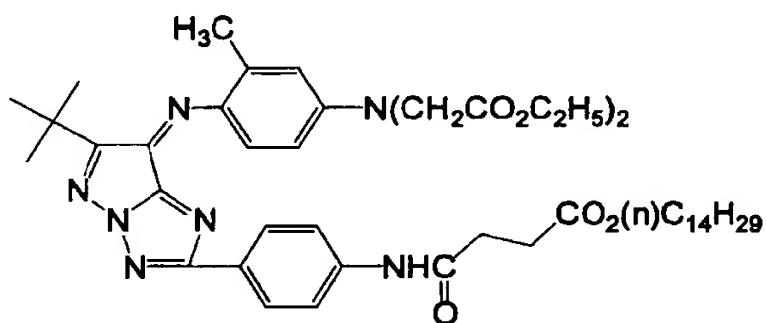
【0042】

【化 6】

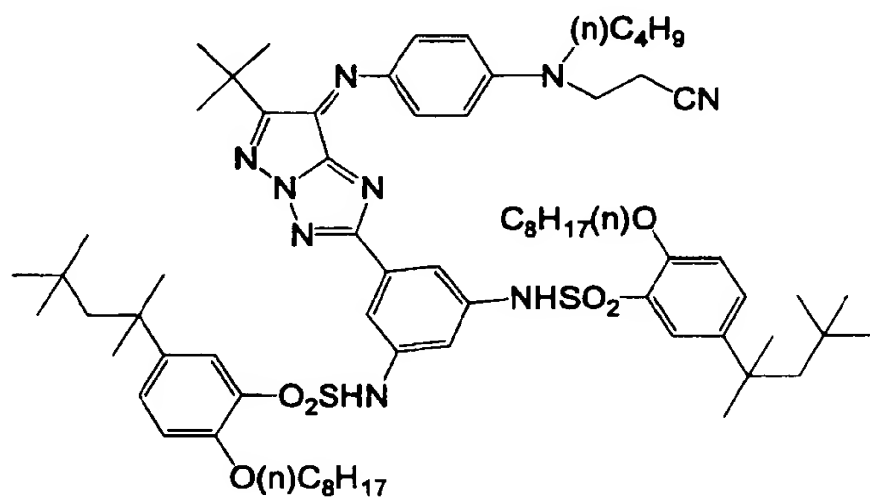
M-7



M-8



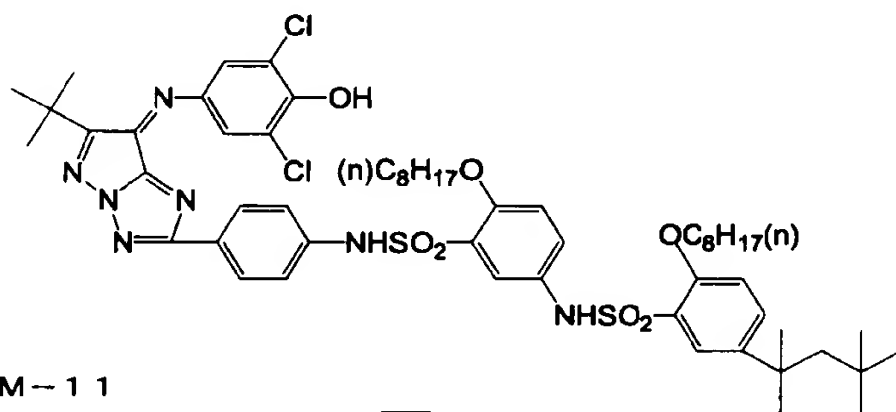
M-9



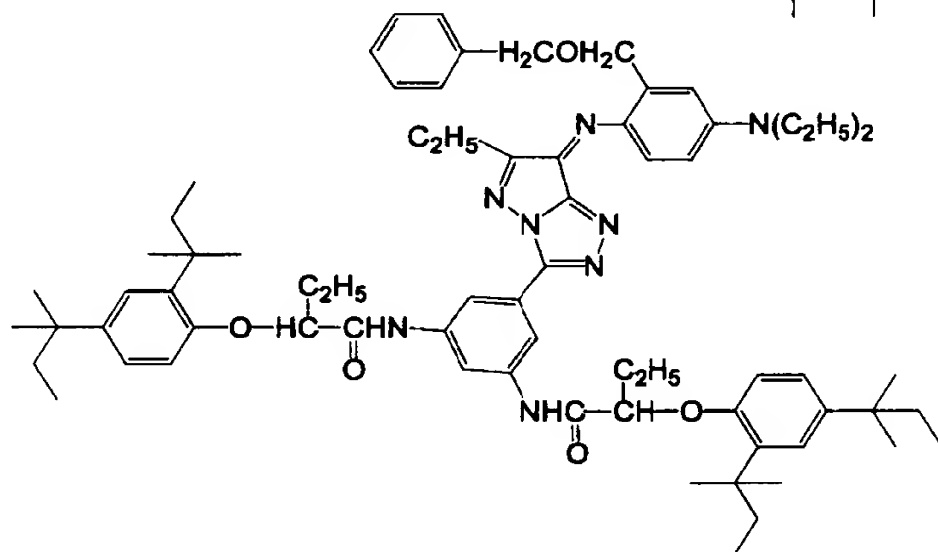
【0043】

【化 7】

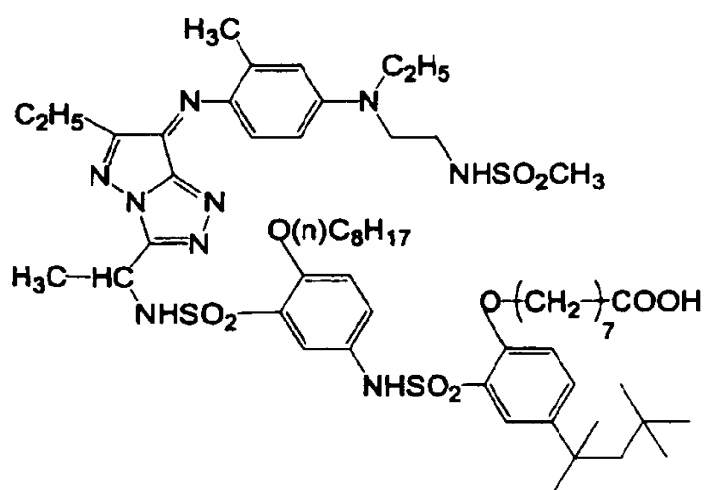
M-10



M-11



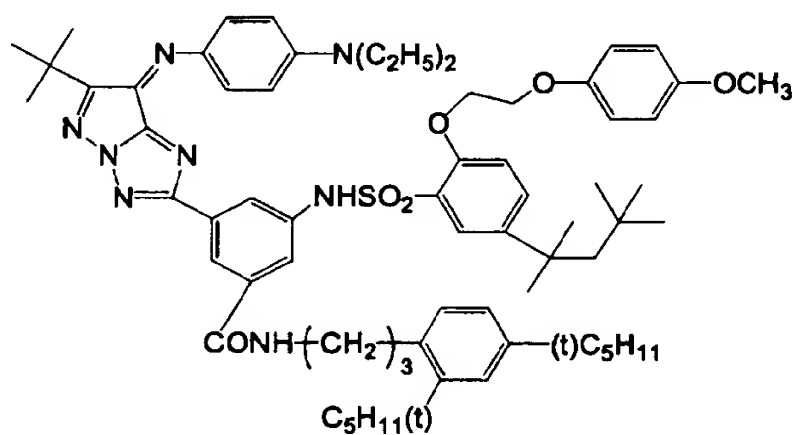
M-12



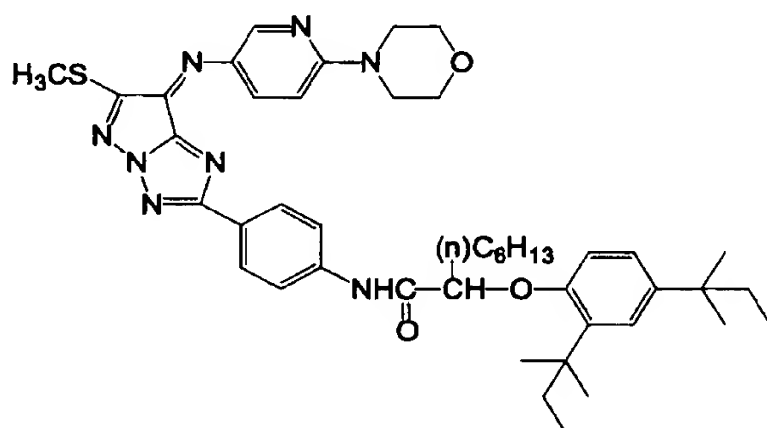
【0044】

【化 8】

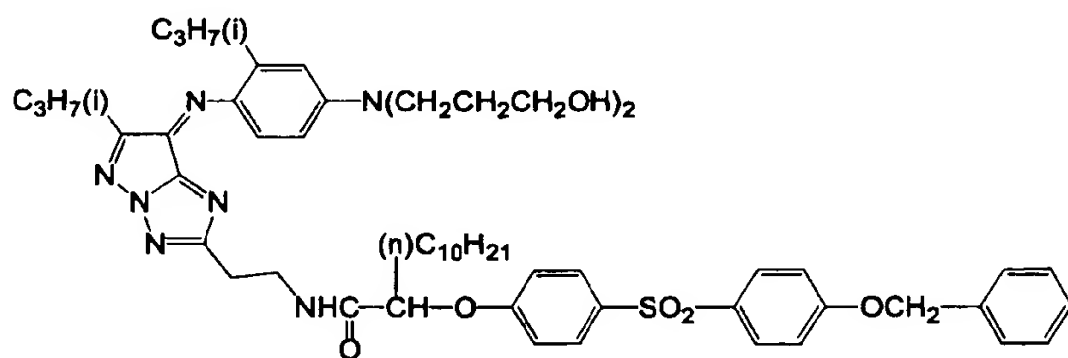
M-13



M-14



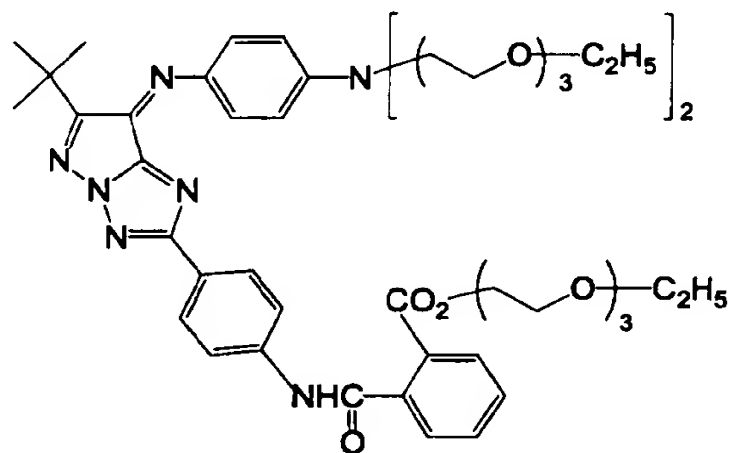
M-15



【0045】

【化 9】

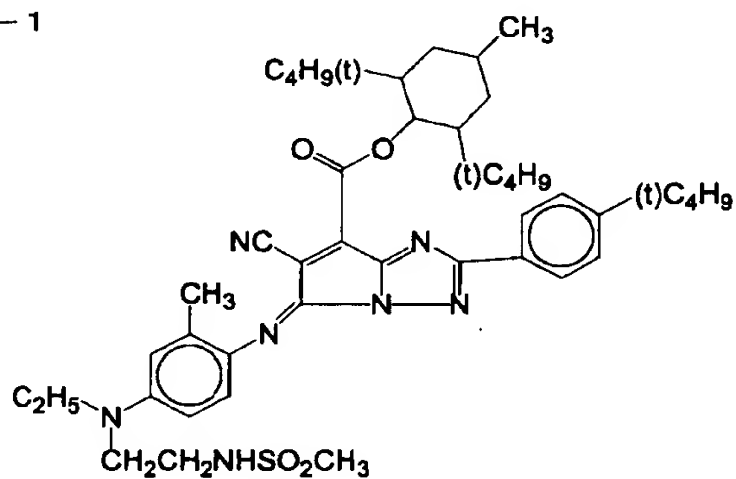
M-16



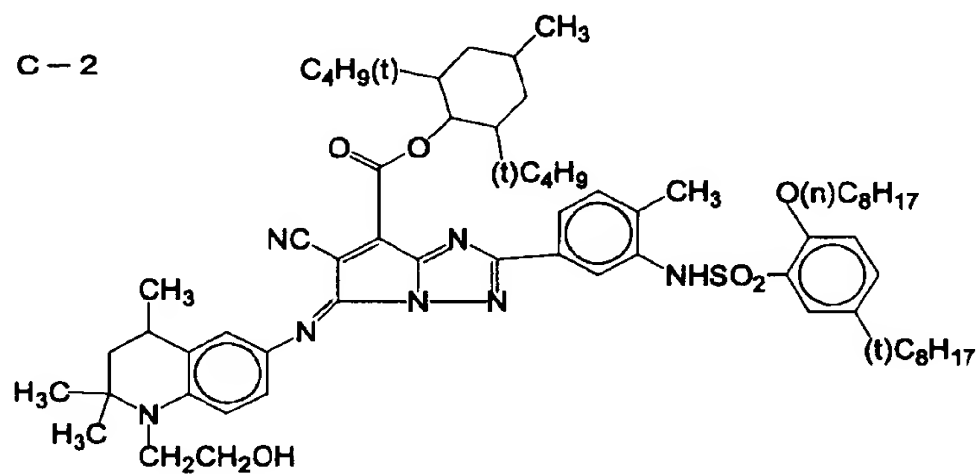
【0 0 4 6】

【化 10】

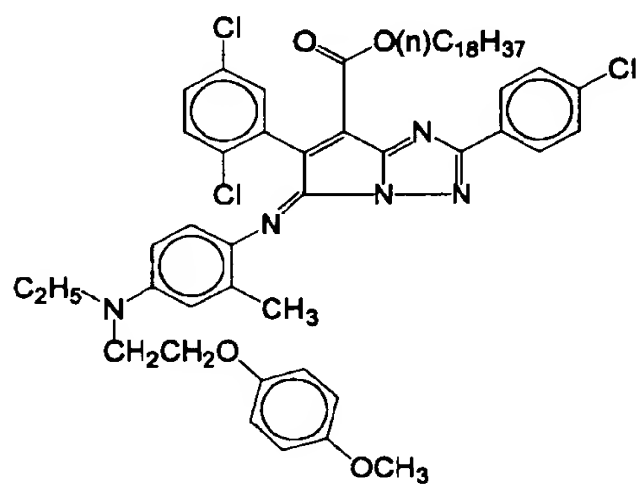
C-1



C-2



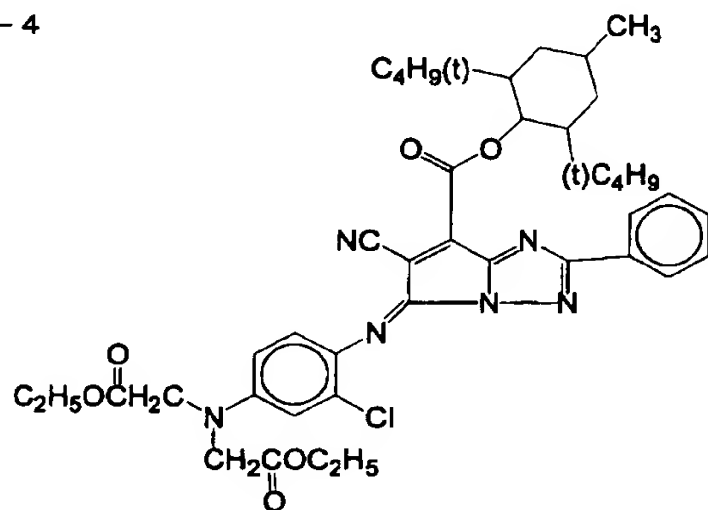
C-3



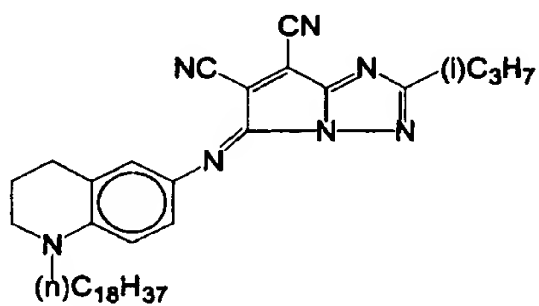
【0047】

【化 1 1】

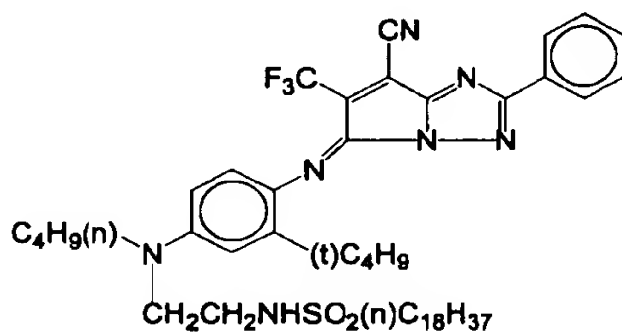
C-4



C-5



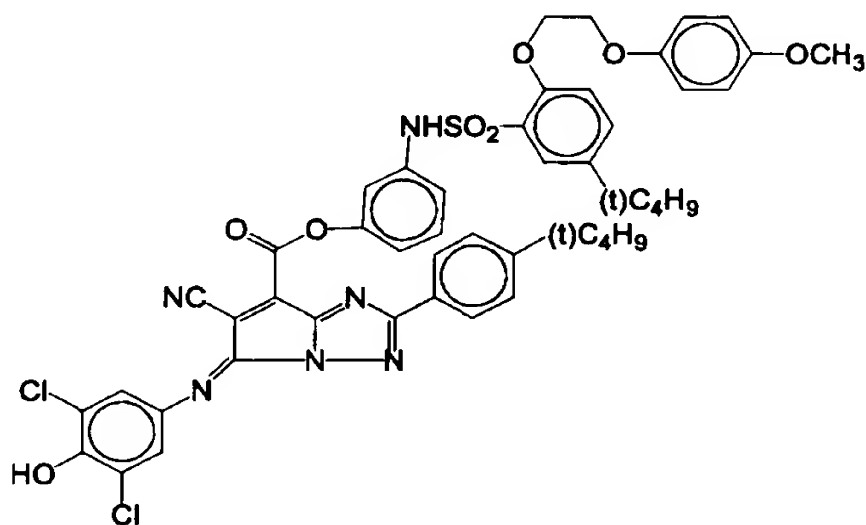
C-6



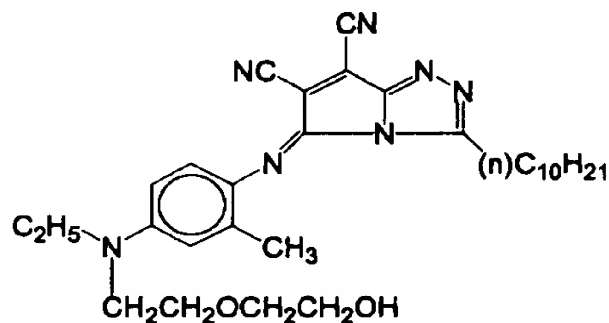
【0048】

【化 12】

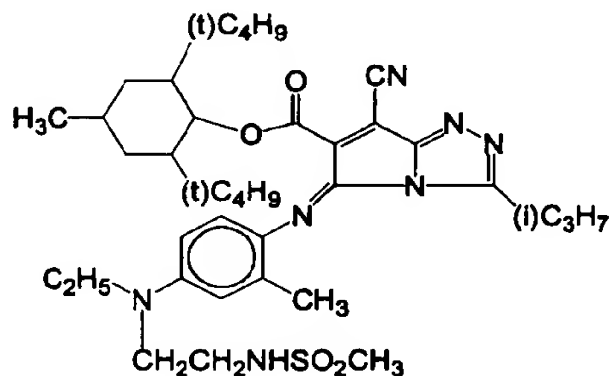
C-7



C-8



C-9



【0049】

前記一般式 (I) で表される色素の具体例は更に特願 2000-78491 号明細書および同 11-365188 号明細書、特願 2000-80259 号明細書 (例示化合物 D-1~34) に記載されているが、これらに限定されるもので

はない。

【0050】

前記一般式 (I) で表される色素は、特開平4-126772号、同5-177959号、同9-292679号、同10-62926号、同11-158047号、特公平7-94180号等の各公報、特願2000-78491号および同11-365188号の各明細書に記載された合成法を参考に合成することができる。

【0051】

ーブロック共重合体ー

本発明において、ブロック共重合体とは、疎水性セグメントAと親水性セグメントBとから構成されるブロック共重合体である。前記疎水性セグメントAとは、セグメントAのみからなるポリマーが水またはメタノールに溶解しない特性を有するセグメントをいい、前記親水性セグメントBとは、セグメントBのみからなるポリマーが水またはメタノールに溶解する特性を有するセグメントをいう。前記前記ブロック共重合体の型としては、AB型、 B^1AB^2 型（2つの親水性セグメント B^1 と B^2 とは同じでも異なってもよい）および A^1BA^2 型（2つの疎水性セグメント A^1 と A^2 とは同じでも異なってもよい）が挙げられ、分散特性が良好な点から、AB型あるいは B^1AB^2 型のブロック共重合体が好ましく、製造適性の点から、AB型あるいはBAB型（ B^1AB^2 型の2つの親水性セグメントが同じ型）がより好ましく、AB型が特に好ましい。

【0052】

前記疎水性セグメントおよび前記親水性セグメントは、各々、ビニルモノマーの重合によって得られるビニルポリマー、ポリエーテルおよび縮合ポリマーなど従来公知のポリマーのいずれからでも選択可能であるが、セグメント間の疎水性および親水性の性能差が大きくなる点、分散性能が高い点および製造適性の点からビニルポリマーが好ましい。

【0053】

前記疎水性セグメントAを形成するビニルモノマーAとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

アクリル酸エステル類やメタクリル酸エステル類（エステル基は置換または無置換の脂肪族エステル基、置換または無置換の芳香族エステル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*tert*-オクチル基、2-クロロエチル基、4-ブロモブチル基、シアノエチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ブトキシメチル基、3-メトキシブチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エチル基、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル基、2, 2, 2-テトラフルオロエチル基、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシル基、4-ブチルフェニル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基および4-クロロフェニル基などのエステル基が含まれる）；

【0054】

アクリルアミド類、メタクリルアミド類、具体的には、*N*-モノ置換アクリルアミド、*N*-ジ置換アクリルアミド、*N*-モノ置換メタクリルアミド、*N*-ジ置換メタクリルアミド（モノ置換体およびジ置換体の置換基は、置換または無置換の脂肪族基、置換または無置換の芳香族基であり、前記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*tert*-オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、アルコキシメチル基、アルコキシエチル基、4-ブチルフェニル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基などが含まれる）；

【0055】

オレフィン類、具体的には、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソプレン、クロロブレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエンなど；スチレン類、具体的には、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビ

ニル安息香酸メチルエステルなど；

【0056】

ビニルエーテル類、具体的には、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど；その他のモノマーとして、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートなどが挙げられる。

【0057】

中でも、エステル基が無置換の脂肪族基、アルキル置換芳香族基または芳香族基であるアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類；置換基が無置換の脂肪族基、アルキル置換フェニル基またはフェニル基であるN-モノ置換アクリルアミド、N-ジ置換アクリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミドおよびN-ジ置換メタクリルアミド；が好ましく、エステル基が炭素数1から20の脂肪族基、炭素数7から30のアルキル置換芳香族基または芳香族基であるアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類が更に好ましく、エステル基が炭素数1から20の脂肪族基、炭素数7から30のアルキル置換フェニル基またはフェニル基であるアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類が更に好ましく、エステル基が炭素数2から20の脂肪族基または炭素数7から30のアルキル置換フェニル基であるアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類が特に好ましい。

【0058】

前記親水性セグメントBを形成するビニルモノマーBとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

アクリル酸、メタクリル酸、エステル部位に親水性の置換基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類（親水性の置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基など）、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-モノ置換アクリルアミド、N-ジ置換アクリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミドならびにN-ジ置換メタクリルアミドなどが挙げられる。

【 0 0 5 9 】

中でも、アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類（ヒドロキシ基を有するエステル基としては、例えば、2-ヒドロキシエチル基、2, 3-ジヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基など）、アクリルアミド、メタクリルアミド、窒素上の置換基の炭素数の合計が1から10のN-モノ置換アクリルアミド、N-ジ置換アクリルアミド、N-モノ置換メタクリルアミドならびにN-ジ置換メタクリルアミドが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルアクリレートおよび2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリレートがより好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルアクリレートおよび2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリレートが更に好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸が特に好ましい。

【 0 0 6 0 】

前記疎水性セグメントAを形成するビニルモノマーAは疎水性の特性を妨げない範囲で、前記ビニルモノマーBを含有していてもよい。前記疎水性セグメントAに含有される前記ビニルモノマーAと前記ビニルモノマーBとのモル比は、100:0~60:40であるのが好ましい。

【 0 0 6 1 】

前記親水性セグメントBを形成するビニルモノマーBは親水性の特性を妨げない範囲で、前記ビニルモノマーAを含有していてもよい。前記親水性セグメントBに含有される前記ビニルモノマーBと前記ビニルモノマーAとのモル比は、100:0~40:60であるのが好ましい。

【0062】

前記ビニルモノマーAおよび前記ビニルモノマーBは各々、1種類であっても、2種類以上を用いてもよい。前記ビニルモノマーAおよび前記ビニルモノマーBは、種々の目的（例えば、酸含量調節やガラス転移点（ T_g ）の調節、有機溶剤や水への溶解性調節、分散物安定性の調節）に応じて選択される。

【0063】

前記ブロック共重合体は構造中にイオン性基を有するのが好ましい。前記イオン性基としては、カルボキシル基、スルホ基、スルフィノ基、ホスフィノ基等が挙げられる。中でも、前記ブロック共重合体は構造中にカルボキシル基を有するのが好ましい。前記イオン性基の含有量は0.2~5.0 mmol/gであるのが好ましく、0.3~4.5 mmol/gであるのが更に好ましく、0.5~3.5 mmol/gであるのが特に好ましい。前記イオン性基の含有量が少なすぎると乳化適性が小さくなり、多すぎると水溶性が高くなり、前記油溶性染料の分散性が低下する場合がある。

尚、前記ブロック共重合体において、前記カルボキシル基等のイオン性基はアルカリ金属イオン（例えば、 Na^+ 、 K^+ など）またはアンモニウムイオンと塩を形成していてもよい。

【0064】

前記ブロック共重合体の分子量(M_n)は1000から100000であるのが好ましく、2000から80000であるのがより好ましく、3000から50000であるのが更に好ましく、3000から20000であるのが特に好ましい。分子量が1000より小さい場合、安定な分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、100000より大きい場合、有機溶剤への溶解性が悪くなったり、溶解はしても、該溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向にあるので好ましくない。

【0065】

前記ブロック共重合体の具体例（P-1~50、P-101~121）を以下に列挙する。尚、本発明に用いられるブロック共重合体は、これらの具体例に何ら限定されるものではない。

【0066】

【表1】

AB

No.	疎水性セグメントA	モル数	親水性セグメントB	モル数	分子量	融含量
P-1	メチルメタクリレート	30	メタクリル酸	10	4000	2.52
P-2	メチルメタクリレート	30	アクリル酸	8	3700	2.17
P-3	メチルメタクリレート	30	メタクリル酸/メチルメタクリレート	10/5	4500	2.24
P-4	エチルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	3200	3.08
P-5	エチルメタクリレート	40	アクリル酸	15	5700	2.61
P-6	エチルメタクリレート	40	メタクリル酸	15	6000	2.52
P-7	エチルメタクリレート	40	メタクリル酸/エチルメタクリレート	20/5	7000	2.87
P-8	n-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	3800	2.63
P-9	n-ブチルメタクリレート	40	メタクリル酸	4	6100	0.65
P-10	n-ブチルメタクリレート	40	メタクリル酸	40	9200	4.33
P-11	n-ブチルメタクリレート	100	メタクリル酸	45	18200	2.47
P-12	n-ブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	10/5	5900	1.68
P-13	n-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	20/10	8100	3.29
P-14	n-ブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	20/10	7500	2.66
P-15	n-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	15/10	5700	2.65
P-16	n-ブチルメタクリレート	60	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	40/20	14800	2.68
P-17	n-ブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15/10	7000	2.16
P-18	n-ブチルメタクリレート	40	メタクリル酸/2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート	30/10	10000	3.01
P-19	n-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	15	5200	2.86
P-20	n-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸/メチルメタクリレート	15/10	6200	2.40
P-21	イソブチルメタクリレート	30	メタクリル酸	10	5200	1.91
P-22	イソブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	10/5	5900	1.68
P-23	イソブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/NN-ジメチルアクリルアミド	10/5	5700	1.75
P-24	イソブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/2-ジメチルアミノエチルアクリレート	10/3	5700	1.77
P-25	sec-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	3800	2.63

【0067】

【表 2】

AB

No.	疎水性セグメントA	モル数	親水性セグメントB	モル数	分子量	融含量
P-26	n-ヘキシルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	4400	2.29
P-27	n-ヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸	25	7400	3.40
P-28	n-ヘキシルアクリレート	30	アクリル酸	25	6500	3.83
P-29	n-ヘキシルメタクリレート/メチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	20	6200	3.21
P-30	n-ヘキシルメタクリレート/メチルメタクリレート	10/20	メタクリル酸	15	5100	2.94
P-31	n-ヘキシルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸/メチルメタクリレート	15/10	7200	2.08
P-32	n-ヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート	20/10	8200	2.43
P-33	n-ヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸/2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート	20/10	8500	2.34
P-34	n-ヘキシルメタクリレート/2-クロロエチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸/2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート	20/10	8300	2.41
P-35	2-エチルヘキシルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	4900	2.03
P-36	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	アクリル酸	15	7100	2.10
P-37	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸	20	7800	2.57
P-38	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	15/5	8100	1.86
P-39	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸/メチルメタクリレート	15/10	8300	1.80
P-40	2-エチルヘキシルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート	25/10	メタクリル酸	20	8200	2.44
P-41	2-エチルヘキシルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート	10/30	メタクリル酸	25	8500	2.94
P-42	2-エチルヘキシルメタクリレート/エチルメタクリレート	10/20	メタクリル酸	20	6100	3.29
P-43	n-オクチルメタクリレート	30	メタクリル酸	20	7800	2.57
P-44	n-オクチルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	15/5	8100	1.86
P-45	n-デシルメタクリレート	30	メタクリル酸	40	10300	3.87
P-46	n-デシルメタクリレート	30	メタクリル酸/メチルメタクリレート	30/10	10500	2.86
P-47	n-ラウリルメタクリレート	30	メタクリル酸	40	11200	3.58
P-48	n-ラウリルメタクリレート/エチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	20	8100	2.48
P-49	n-ラウリルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	20	8300	2.40
P-50	n-ラウリルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸/メチルメタクリレート	15/10	8900	1.68

【 0 0 6 8 】

【表 3】

BAB

No.	疎水性セグメントA	モル数	親水性セグメントB ^(注)	モル数 ^(注)	分子量	融含量
P-101	メチルメタクリレート	30	メタクリル酸	5	4000	2.52
P-102	エチルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	4100	4.87
P-103	エチルメタクリレート	40	メタクリル酸/エチルメタクリレート	15/5	8400	3.58
P-104	n-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸	10	4700	4.29
P-105	n-ブチルメタクリレート	40	メタクリル酸	4	6500	1.24
P-106	n-ブチルメタクリレート	100	メタクリル酸	45	22100	4.08
P-107	n-ブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	10/5	7500	2.66
P-108	n-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	15/10	8400	3.58
P-109	n-ブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	20/10	10700	3.75
P-110	n-ブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15/10	9600	3.14
P-111	イソブチルメタクリレート	30	メタクリル酸	10	6100	3.29
P-112	イソブチルメタクリレート	30	メタクリル酸/n-ブチルメタクリレート	10/5	7500	2.66
P-113	sec-ブチルメタクリレート	20	メタクリル酸	4	3600	2.20
P-114	n-ヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸	10	6900	2.89
P-115	n-ヘキシルメタクリレート/メチルメタクリレート	10/20	メタクリル酸	3	4300	1.39
P-116	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	アクリル酸	10	7500	2.67
P-117	2-エチルヘキシルメタクリレート	30	メタクリル酸/メチルメタクリレート	15/10	10800	2.82
P-118	n-デシルメタクリレート	30	メタクリル酸	30	12100	4.98
P-119	n-デシルメタクリレート	30	メタクリル酸/メチルメタクリレート	25/10	13200	3.79
P-120	n-ラウリルメタクリレート	30	メタクリル酸	20	11200	3.58
P-121	n-ラウリルメタクリレート/エチルメタクリレート	20/10	メタクリル酸	10	8100	2.48

注)BABブロックで両側のBは同じ成分、モル数を示す。

【0069】

前記ブロック共重合体は、必要に応じてカルボキシル基などを保護する手法を用いてリビングラジカル重合およびリビングイオン重合を利用して合成することができる。また、末端官能基ポリマーからのラジカル重合および末端官能基ポリマー同士の連結によって合成することができる。中でも、分子量制御やブロック共重合体の収率の点から、リビングラジカル重合およびリビングイオン重合を利用するのが好ましい。前記ブロック共重合体の製造方法については、例えば、「高分子の合成と反応(1)(高分子学会編、共立出版(株)発行(1992))」、「精密重合(日本化学会編、学会出版センター発行(1993))」、「高分子の合成・反応(1)(高分子学会編、共立出版(株)発行(1995))」、「テレケリックポリマー：合成と性質、応用(R. Jerome他、Prog. Polym. Sci. Vol16.837-906頁(1991))」、「光によるブロック、グラフト共重合体の合成(Y. Yagch他、Prog. Polym. Sci. Vol15.551-601頁(1990))」、米国特許5085698号明細書などに記載されている。

【0070】

次にブロック共重合体の製造方法の例を示す。但し、本発明に用いられる前記ブロック共重合体は以下の製造例によって製造されたものに限定されるものではない。

＜製造例＞

テトラヒドロフラン (THF) 70 ml、テトラブチルアンモニウムフロライド 0.1 mol/l の THF 溶液 0.8 ml、ジメチルケテンメチルトリメチルシリルアセタール 1.35 g からなる混合液を調製した。次に、室温にて、ブチルメタクリレート 11.0 g、テトラメチルシリルメタクリレート 24.5 g の混合溶液を45分かけて添加し、30分攪拌した。更に、ブチルメタクリレート 22.0 g を30分かけて添加し、さらに4時間攪拌した。メタノール 5.7 g を加え、1時間攪拌した後、イソプロピルアルコールを110 ml 加え、80～90℃に加熱し、生じた蒸留分を除き、目的のブロック共重合体 P-13 の40質量%溶液を193 g 得た。

【0071】

－着色微粒子分散物の製造－

本発明の着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と前記ブロック共重合体とを含む着色微粒子を水系媒体（少なくとも水を含む水性液）に分散することにより製造することができる。具体的には、例えば、予め前記ブロック共重合体の分散物を調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法などが挙げられる。

これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましく、該共乳化分散法としては、前記ブロック共重合体と前記油溶性染料とを含む有機溶媒相に水を添加すること、および水中に該有機溶媒相を添加すること、のいずれかにより、該有機溶媒相を乳化させ微粒子化させる方法が好適に挙げられる。

【0072】

ここで、前記ブロック共重合体の分散物を調製し、これに前記油溶性染料を含浸させる方法について説明する。

この方法の第一の例は、前記ブロック共重合体分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ブロック共重合体分散物とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第二の例は、前記ブロック共重合体分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ブロック共重合体分散物と前記染料微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【0073】

次に、前記共乳化分散法について説明する。

この方法の第一の例は、有機溶剤に前記油溶性染料と、前記ブロック共重合体とを溶解したブロック共重合体染料溶液を調製する第一の工程と、前記ブロック共重合体染料溶液と、少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。

この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、前記ブロック共重合体を溶解したブロック共重合体溶液を調

製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ブロック共重合体溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、前記ブロック共重合体を溶解したブロック共重合体溶液を調製し、このブロック共重合体溶液と少なくとも水を含む液とを混合してブロック共重合体微粒子分散液を作製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ブロック共重合体微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

この方法の第四の例は、有機溶剤に前記ブロック共重合体を溶解したブロック共重合体溶液を調製する第一の工程と、前記油溶性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ブロック共重合体溶液と前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。

【 0 0 7 4 】

前記着色微粒子分散物において、前記ブロック共重合体の使用量としては、前記油溶性染料 1 0 0 質量部に対し、1 0 ～ 1 0 0 0 質量部が好ましく、2 0 ～ 4 0 0 質量部がより好ましい。

前記ブロック共重合体の使用量が、1 0 質量部未満であると、微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、1 0 0 0 質量部を超えると、着色微粒子分散物中の前記油溶性染料の割合が少なくなり、前記着色微粒子分散物を水系インクとして使用した場合に配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【 0 0 7 5 】

前記着色微粒子においては、前記ブロック共重合体中に前記油溶性染料が分散されているのが好ましい。

着色微粒子分散物における前記着色微粒子の含有量としては、1 ～ 4 5 質量% が好ましく、2 ～ 3 0 質量% がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により適宜調整することができる。

前記着色微粒子の平均粒径としては、1 ～ 5 0 0 n m が好ましく、3 ～ 3 0 0

nm がより好ましく、更に、5 ~ 1 5 0 nm が好ましく、5 ~ 1 0 0 nm が特に好ましい。前記平均粒径は、遠心分離、濾過等により調整することができる。

【 0 0 7 6 】

前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油溶性染料や前記ブロック共重合体の溶解性に基づいて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、などが挙げられる。

これらの有機溶剤は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 7 】

前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記ブロック共重合体 1 0 0 質量部に対し、1 0 ~ 2 0 0 0 質量部が好ましく、1 0 0 ~ 1 0 0 0 質量部がより好ましい。

前記有機溶剤の使用量が、1 0 質量部未満であると、着色微粒子の微細で安定な分散がし難くなる傾向があり、2 0 0 0 質量部を超えると、前記有機溶剤を除去するための脱溶媒と濃縮の工程が必須になり、かつ配合設計上の余裕がなくなる傾向がある。

【 0 0 7 8 】

前記有機溶剤は、前記有機溶剤の水に対する溶解度が 1 0 % 以下である場合、あるいは、前記有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点で除去されるのが好ましい。

前記有機溶剤の除去は、常圧 ~ 減圧条件で 1 0 °C ~ 1 0 0 °C で行うことができ、常圧条件で 4 0 ~ 1 0 0 °C あるいは減圧条件で 1 0 ~ 5 0 °C で行うのが好まし

い。

【 0 0 7 9 】

— 添加剤 —

本発明の着色微粒子分散物は、本発明の効果を害しない範囲内において、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでいてもよい。

前記添加剤としては、例えば、中和剤、疎水性高沸点有機溶媒、分散剤、分散安定剤等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

前記中和剤は、前記ブロック共重合体が未中和のイオン性基を有する場合に、着色微粒子分散物の pH 調節、自己乳化性調節、分散安定性付与等の点で好適に使用することができる。

前記中和剤としては、有機塩基、無機アルカリ等が挙げられる。

【 0 0 8 1 】

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。

前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニア等が挙げられる。

前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH 4.5～10.0 となるよう添加するのが好ましく、pH 6.0～10.0 となるよう添加するのがより好ましい。

【 0 0 8 2 】

前記疎水性高沸点有機溶媒は、着色微粒子分散物の粘度、比重、及び印字性能の調整などに用いられる。前記疎水性高沸点有機溶媒としては、疎水性であり、沸点が 150℃ 以上のものが好ましく、170℃ 以上のものがより好ましい。ここで「疎水性」とは、25℃ における蒸留水に対する溶解度が 3% 以下であることをいう。また、前記疎水性高沸点有機溶媒の誘電率は 3～12 であるのが好ましく、4～10 であるのがより好ましい。なお、ここで、誘電率とは 25℃ における真空に対する比誘電率をいう。

【 0 0 8 3 】

前記疎水性高沸点有機溶媒としては、米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号明細書、特願 2 0 0 0 - 2 0 3 8 5 7 号明細書に記載等に記載の化合物を用いることができる。具体的には、リン酸トリエステル類、フタル酸ジエステル類、アルキルナフタレン類、安息香酸エステル類等が挙げられる。これらは、目的に応じ、常温で液体、固体の何れのものも使用できる。

前記疎水性高沸点溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、前記ブロック共重合体 1 0 0 質量部に対し、0 ~ 1 0 0 質量部が好ましく、0 ~ 3 0 0 質量部がより好ましい。

【 0 0 8 4 】

前記分散剤及び／又は前記分散安定剤は、前記ブロック共重合体分散物、前記ブロック共重合体溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよいが、前記ブロック共重合体及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の、前記ブロック共重合体、染料溶液、水を含む溶液に添加するのが好ましい。

前記分散剤、分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー等、が挙げられる。前記分散剤、分散安定剤の添加量としては、前記油溶性染料と前記ブロック共重合体との合計に対し、0 ~ 1 0 0 質量%が好ましく、0 ~ 2 0 質量%がより好ましい。

【 0 0 8 5 】

本発明の着色微粒子分散物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、以下の本発明のインクジェット記録用インクに特に好適に使用することができる。

【 0 0 8 6 】

(インクジェット記録用インク)

本発明のインクジェット記録用インクは、前記本発明の着色微粒子分散物を含有してなり、さらに必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。

【 0 0 8 7 】

ーその他の成分ー

前記その他の成分は、本発明の効果を害しない範囲内において含有され、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤、等の公知の添加剤が挙げられる。

【 0 0 8 8 】

前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において前記インクジェット記録用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【 0 0 8 9 】

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらの中でも、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの乾燥防止剤は、前記インクジェット記録用インク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【 0 0 9 0 】

前記浸透促進剤は、インクジェット記録用インクを紙によりよく浸透させる目的で好適に使用される。

【0091】

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1，2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

前記浸透促進剤は、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）等を生じない範囲内で含有され、インクジェット記録用インク中に5～30質量％程度含有されれば通常十分な効果を発揮する。

【0092】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等が挙げられる。

【0093】

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。

前記有機系の褪色防止剤としては、ヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。

前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体、等が挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのI～J項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や、特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0094】

前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0095】

前記pH調整剤としては、前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤は、インクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、前記インクジェット記録用インクがpH6～10となるように添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0096】

前記表面張力調整剤としては、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤等が、好適に挙げられる。

なお、本発明のインクジェット記録用インクの表面張力としては、25～70 mN/mが好ましく、25～60 mN/mがより好ましい。

また、本発明のインクジェット記録用インクの粘度としては、30 mPa・s以下が好ましく、20 mPa・s以下がより好ましい。

【0097】

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0098】

（インクジェット記録方法）

本発明のインクジェット記録方法においては、前記インクジェット記録用インクを用いて受像材料に記録を行うが、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0099】

－受像材料－

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、例えば、普通紙、樹脂コート紙、インクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

前記被記録材の中でも、インクジェット専用紙が好ましく、例えば、特開平 8 - 1 6 9 1 7 2 号公報、同 8 - 2 7 6 9 3 号公報、同 2 - 2 7 6 6 7 0 号公報、同 7 - 2 7 6 7 8 9 号公報、同 9 - 3 2 3 4 7 5 号公報、特開昭 6 2 - 2 3 8 7 8 3 号公報、特開平 1 0 - 1 5 3 9 8 9 号公報、同 1 0 - 2 1 7 4 7 3 号公報、同 1 0 - 2 3 5 9 9 5 号公報、同 1 0 - 3 3 7 9 4 7 号公報、同 1 0 - 2 1 7 5 9 7 号公報、同 1 0 - 3 3 7 9 4 7 号公報、等に記載されているものがより好ましい。

【0100】

また、本発明においては、前記受像材料の中でも、以下の記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0101】

前記記録紙及び記録フィルムは、支持体と受像層とを積層してなり、必要に応じて、バックコート層等のその他の層をも積層して成る。

なお、受像層をはじめとする各層は、それぞれ 1 層であってもよいし、2 層以上であってもよい。

【0102】

前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等を添加混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチ

ックフィルムシート等であってもよい。

【0103】

前記支持体の厚みとしては、10～250 μ m程度であり、坪量は10～250g/m²が望ましい。

【0104】

前記支持体には、前記受像層を設けてもよいし、前記バックコート層をさらに設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後に、前記受像層及び前記バックコート層を設けてもよい。

また、前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0105】

前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙、及びプラスチックフィルムが好ましく用いられる。

前記ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム等）を添加することがより好ましい。

【0106】

前記受像層には、顔料、水性バインダー、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤が含有される。

【0107】

前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂、等の有機顔料等が好適に挙げられる。

これらの白色顔料の中でも、多孔性無機顔料が好ましく、細孔面積が大きい合

成非晶質シリカ等がより好ましい。

前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸、及び、湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、含水珪酸を使用することが特に好ましい。

【0108】

前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体、等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

これらの水性バインダーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、及び受像層の耐剥離性の点で好ましい。

。

【0109】

前記媒染剤としては、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

前記ポリマー媒染剤としては、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤が特に好適に挙げられる。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、

優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【 0 1 1 0 】

前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が好適に挙げられる。

前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアルルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが特に好ましい。

前記カチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対して 1 ～ 1 5 質量% が好ましく、 3 ～ 1 0 質量% がより好ましい。

【 0 1 1 1 】

前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられ、これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【 0 1 1 2 】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤としては、特開昭 6 2 - 1 7 3 4 6 3 号、同 6 2 - 1 8 3 4 5 7 号の各公報に記載されたものが挙げられる。

前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油等）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂等）が含まれる。

前記有機フルオロ化合物については、特公昭 5 7 - 9 0 5 3 号（第 8 ～ 1 7 欄）、特開昭 6 1 - 2 0 9 9 4 号、同 6 2 - 1 3 5 8 2 6 号の各公報に記載がある。

【 0 1 1 3 】

前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、

蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。

【0114】

前記バックコート層には、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が含有される。

【0115】

前記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0116】

前記水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0117】

前記その他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0118】

なお、前記記録紙及び記録フィルムにおける構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。

前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。

前記ポリマーラテックスについては、特開昭 6 2 - 2 4 5 2 5 8 号、同 6 2 - 1 3 1 6 6 4 8 号、同 6 2 - 1 1 0 0 6 6 号の各公報に記載がある。

ガラス転移温度が低い（4 0℃以下の）ポリマーラテックスを、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加するとカールを防止することができる。

【 0 1 1 9 】

本発明のインクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo 素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等のいずれであってもよい。

なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【 0 1 2 0 】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。尚、以下において、「部」および「%」は特に断らない限り、「質量部」および「質量%」を表す。

〔実施例 1〕

< 製造例 1（着色微粒子分散物（B-1）の調製） >

イソプロピルアルコール 4 部、tert-ブタノール 6 部、ブロック共重合体（P-13） 1.2 部、および油溶性染料（M-1） 0.8 部の混合液に、2 mol/L の水酸化ナトリウムをブロック共重合体の酸の 70% が中和される量だけ徐々に加えた後、80℃まで昇温させた。その後、攪拌しながら、水 30 部を添加した。この液を減圧下 40℃で濃縮し、固形分 11.3% の着色微

粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 73 nm であった（マイクロトラック UPA 150；日機装(株)社製で測定）。以下、これを着色微粒子分散物（B-1）と略記する。

【0121】

＜製造例 2（着色微粒子分散物（B-2）の調製）＞

酢酸エチル 3 部、シクロヘキサノン 0.5 部、ブロック共重合体（P-14） 1.2 部、油溶性染料（M-6） 0.8 部の混合液を調製した。一方、前記ブロック共重合体の酸の 70% が中和される量の 2 mol/L 水酸化ナトリウム、水 15 部、およびジ（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム 0.2 部の混合液を調製した。前記 2 種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下 40℃ で濃縮し、固形分 11.3% の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 65 nm であった。以下、これを着色微粒子分散物（B-2）と略記する。

【0122】

＜製造例 3（着色微粒子分散物（B-3）の調製）＞

テトラヒドロフラン 5 部、tert-ブタノール 5 部、ブロック共重合体（P-8） 1.2 部、および油溶性染料（M-11） 0.8 部の混合液を、80℃ まで昇温させた後、攪拌しながら、水 30 部を添加した。この液を減圧下 40℃ で濃縮し、固形分 11.3% の着色微粒子分散物を調製した。着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径は、体積平均径で 52 nm であった。以下、これを着色微粒子分散物（B-3）と略記する。

【0123】

＜製造例 4～9＞

製造例 1 の類似の方法で、B-4 から B-7 を、製造例 2 の類似の方法で、B-8 を、製造例 3 の類似の方法で、B-9 を製造した。用いたブロック共重合体および油溶性染料を下記表 4 に示す。

【0124】

＜比較製造例 1～2＞

製造例 1 の類似の方法で、PB-1 から PB-2 を製造した。用いたブロック

共重合体および油溶性染料を下記表 4 に示す。

尚、用いたポリマーは以下のものであり、親水性モノマーと疎水性モノマーのラジカル共重合体であった。括弧内の値はモル比を表す。

PH-1 : n-ブチルメタクリレート／メタクリル酸 (2 / 1) 共重合体

PH-2 : n-ヘキシルメタクリレート／アクリル酸 (6 / 5) 共重合体

【0 1 2 5】

【表 4】

製造例	分散物 No.	ブロック共重合体 No.	酸含量 mmol/g	分子量 Mw	油溶性 染料	粒径 nm
1	B-1	P-13	3.29	6100	M-1	73
2	B-2	P-14	2.66	7500	M-6	65
3	B-3	P-8	2.63	3800	M-11	52
4	B-4	P-28	3.83	6500	C-1	68
5	B-5	P-22	1.68	5900	C-3	89
6	B-6	P-16	2.68	14900	C-7	74
7	B-7	P-13	3.29	6100	M-4	63
8	B-8	P-13	3.29	6100	M-10	75
9	B-9	P-13	3.29	6100	M-12	76
比較1	PB-1	PH-1	2.70	9300	M-11	分散不良
比較2	PB-2	PH-2	3.89	6700	C-1	120

【0 1 2 6】

表 4 の結果から明らかなように、本発明のブロック共重合体を用いた場合、凝集が無く、粒径の小さな着色微粒子分散物が製造できる。

【0 1 2 7】

[実施例 2]

<インク 0 1 の作製>

前記実施例 1 の製造例 1 で調製した着色微粒子分散物 (B-1) 4 2 部に、ジエチレングリコール 1 0 部、グリセリン 5 部、硫酸ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム 0. 5 部、ジ (2-エチルヘキシル) ス

ルホコハク酸ナトリウム 0.5部、およびイオン交換水 36部を混合し、0.45 μ mのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット記録用インク01を調製した。

【0128】

＜インク02～09の作製＞

前記インク01の作製において、前記着色微粒子分散物(B-1)を、前記実施例1の製造例2～10で調製した着色微粒子分散物(B-2)～(B-9)に各々代えた以外は、前記インク01の作製と同様にして水性のインクジェット記録用インク02～09を各々調製した。

【0129】

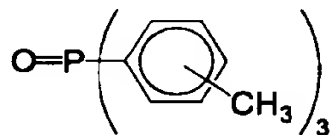
＜インク10の作製＞

油性染料(D-4) 6.4部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 8.0部、ブロック共重合体(P-13) 19.0部を疎水性高沸点有機溶媒(S-1) 7.7部、及び酢酸エチル50部中に70℃にて溶解させた。溶解させる途中でブロック共重合体の酸が70%中和される量の2mol/L水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この液に500部の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。次に、この粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC)にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に、得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気なくなるまで脱溶媒を行った。得られた微細乳化物に、ジエチレングリコール 140部、グリセリン 50部、SURFYNOL 465(Air Products & Chemicals社) 7部、脱イオン水 900部を添加してインクジェット記録用インク10を作製した。

【0130】

【化 1 3】

S-1



【0 1 3 1】

<インク 1 1 の作製>

前記インク 0 1 作製において、前記着色微粒子分散物 (B-1) を前記実施例 1 の比較製造例 2 で調製した着色微粒子分散物 (PB-2) に各々代えた以外は、前記インク 0 1 作製と同様にしてインクジェット記録用インク 1 1 を調製した。

【0 1 3 2】

(画像記録および評価)

作製したインク 0 1 ~ 1 1 を、インクジェットプリンター PM-670C (EPSON (株) 製) のカートリッジに充填し、同機を用いて、インクジェットペーパーフォト光沢紙 EX (富士写真フイルム (株) 製) に画像を記録し、以下の評価を行った。評価結果を下記表 5 に示した。

【0 1 3 3】

<印刷性能①評価>

カートリッジをプリンタにセットし、全ノズルからのインクの吐出を確認した後、A4 用紙 20 枚に画像を出力し、印字の乱れを以下の基準で評価した。

- A : 印刷開始から終了まで印字の乱れが無かった。
- B : 印刷開始から終了までに時々印字の乱れが発生した。
- C : 印刷開始から終了まで印字の乱れがあった。

【0 1 3 4】

<印刷性能②評価>

カートリッジを 50℃ で 3 日間放置した後、印字性能①と同様にして、同様の基準で印字の乱れを評価した。

【0 1 3 5】

<紙依存性評価>

前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途、PPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合を○（良好）、両画像間の差が大きい場合を×（不良）として、二段階で評価した。

【0136】

<耐水性評価>

前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みがないものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0137】

<耐光性評価>

前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5および2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1または2点が80%未満をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0138】

<暗熱堅牢性評価>

画像印字後、80～70%RHの条件下に7日間保存する前後で、X-Rite 310TRを用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5および2.0の3点で測定した。いずれの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1または2点が80%未満をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0139】

【表5】

インク No.	着色微粒子 分散物No.	印刷性能 ①	印刷性能 ②	紙依存性	耐水性	耐光性	暗熱 堅牢性	備考
01	B-1	A	A	O	A	A	A	(本発明)
02	B-2	A	A	O	A	A	A	(本発明)
03	B-3	A	A	O	A	A	A	(本発明)
04	B-4	A	A	O	A	A	A	(本発明)
05	B-5	A	A	O	A	A	A	(本発明)
06	B-6	A	A	O	A	A	A	(本発明)
07	B-7	A	A	O	A	A	A	(本発明)
08	B-8	A	A	O	A	A	A	(本発明)
09	B-9	A	A	O	A	A	A	(本発明)
10	-	A	A	O	A	A	A	(本発明)
11	PB-2	B	C	O	A	A	A	(比較例)

【0140】

表5の結果から明らかなように、実施例のインクジェット記録用インクは、粒径が小さく、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性、暗熱堅牢性に優れていた。

【0141】

[実施例3]

<インクセット101の作製>

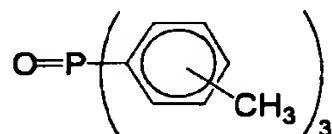
マゼンタ染料 (M-6) 5 部、ブロック共重合体 (P-13) 1. 25 部を疎水性高沸点有機溶媒 (S-1) 3. 63 部、疎水性高沸点有機溶媒 (S-2) 6. 38 部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 3. 13 部、及び酢酸エチル 50 ml 中に 70℃ で溶解させた。この溶液中に 500 ml の脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒子分散物を作製した。この混合溶液に、2 mol/L 水酸化ナトリウムを、ブロック共重合体の酸の 70% が中和されるまで加えた。

次にこの粗粒子分散物をマイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC) にて 600 bar の圧力で 5 回通過させることで微粒子化を行った。更に、得られた乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気がなくなるまで脱溶媒を行い、着色微粒子分散物 (ライトマゼンタインク用) を得た。

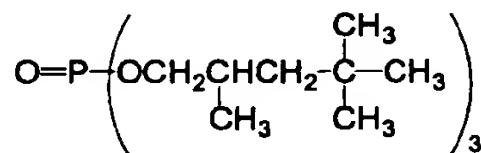
【0142】

【化14】

S-1



S-2



【0143】

前記ライトマゼンタインク用の着色微粒子分散物の作製において、油溶性染料、疎水性高沸点有機溶媒の量および前記 SURFYNOL 465 の量を下記表 6 に示す通りに代えて、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインクおよびブラックインクを各々作製し、6 種類のインクからなるインクセット 101 を作製した。

尚、イエローインク及びブラックインクに用いた染料 (YY-1) の構造式を以下に示す。

【0144】

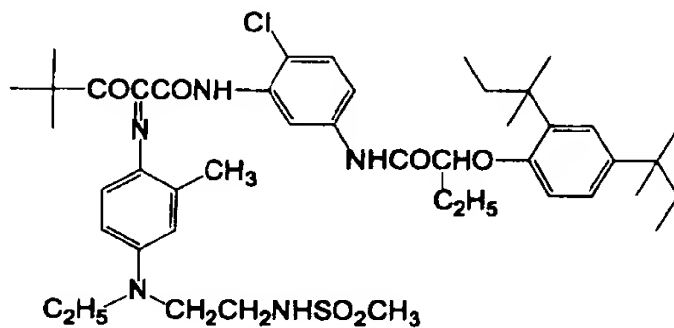
【表6】

	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアニンインク	シアニンインク	イエローインク	ブラックインク
染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g
高沸点有機溶媒	S-1 3.63g S-2 6.38g	S-1 14.52g S-2 25.52g	S-1 6.75g S-2 11.9g	S-1 27.0g S-2 47.6g	S-1 19.74g S-2 34.7g	S-1 30.6g S-2 53.8g
ブロック共重合体	P-13 1.25g	P-13 5.0g	P-13 2.33g	P-13 9.3g	P-13 6.8g	P-13 10.6g
ジエチルグリコール ジエチルグリコール コハク酸トリブタ	3.13g	12.5g	11.6g	46.4g	34.0g	52.7g
ジエチルグリコール	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g	110.0g
尿素	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g	46.0g
グリセリン	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g	50.0g
サーフイノール465	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g
トリエタノールアミン	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g	7.5g
ベンゾトリアゾール	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g	0.075g
防腐剤 Proxel XL2	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g	2.5g
体積平均粒径	30nm	37nm	42nm	39nm	39nm	46nm

【0145】

【化 15】

YY-1



【0146】

＜インクセット102～107の作製＞

次に、インクセット101の作製において、油溶性染料およびブロック共重合体を下表7及び下記表8に示す通りに各々代えて、インクセット102～106を作製した。さらに水溶性染料を用いた比較用のインクセットとして下記表9に従うインクセット107を作製した。

尚、インクセット102～107に用いた染料（YY-2、MM-2～3、CC-2～3、A-1～7）の構造式を以下に示す。

【0147】

【表 7】

インクセット		ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアインク	シアインク	イエローインク	ブラックインク	備考
101	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	ブロック共重合体	P-16 1.25g	P-16 5.0g	P-16 2.33g	P-16 9.3g	P-16 6.8g	P-16 10.6g	
	体積平均粒径	33nm	43nm	32nm	36nm	30nm	42nm	
102	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	ブロック共重合体	P-14 1.25g	P-14 5.0g	P-14 2.23g	P-14 9.3g	P-14 6.8g	P-14 10.6g	
	体積平均粒径	42nm	51nm	43nm	53nm	60nm	79nm	
103	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	0.81g/1.42g	3.26g/5.73g	1.51g/2.66g	6.06g/10.7g	4.42g/7.77g	6.87g/12.1g	
	ブロック共重合体	P-8 10.0g	P-8 40.0g	P-8 18.6g	P-8 74.6g	P-8 54.6g	P-8 84.4g	
	体積平均粒径	38nm	39nm	37nm	37nm	36nm	45nm	

【 0 1 4 8 】

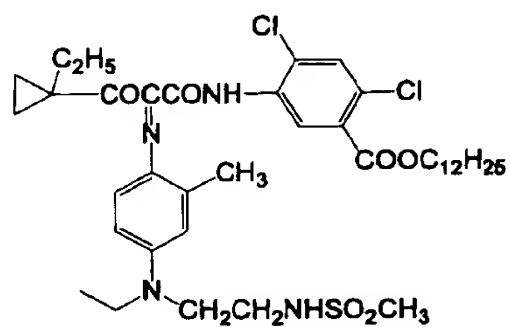
【表 8】

インクセット		ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアングリーン	シアングリーン	イエローインク	ブラックインク	備考
104	染料	MM-2 3.6g	MM-2 14.4g	CC-2 17.4g	MM-2 69.6g	YY-2 26.5g	MM-2 6.5g CC-2 34.8g YY-2 13.3g	実施例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	19.2g/33.7g	39.6g/69.6g	
	ブロック共重合体	P-1 0.72g	P-1 2.88g	P-1 3.48g	P-1 13.9g	P-1 5.3g	P-1 10.9g	
		P-20 0.72g	P-20 2.88g	P-20 3.48g	P-20 13.9g	P-20 5.3g	P-20 10.9g	
	体積平均粒径	33nm	30nm	31nm	43nm	41nm	52nm	
105	染料	MM-3 3.6g	MM-3 14.4g	CC-3 17.4g	CC-3 69.6g	YY-2 26.5g	MM-3 6.5g CC-3 34.8g YY-2 13.3g	比較例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	2.6g/4.6g	10.5g/18.5g	12.6g/22.1g	50.5g/88.7g	19.2g/33.7g	39.6g/69.6g	
	ブロック共重合体	P-22 0.9g	P-22 3.6g	P-22 4.35g	P-22 17.4g	P-22 6.6g	P-22 13.7g	
	体積平均粒径	40nm	38nm	38nm	49nm	53nm	57nm	
106	染料	M-6 5.00g	M-6 20.0g	C-1 9.3g	C-1 37.2g	YY-1 27.2g	M-6 10.0g C-1 18.6g YY-1 13.6g	比較例
	高沸点有機溶媒 S-1/S-2	3.63g/6.38g	14.52g/25.52g	6.75g/11.9g	27.0g/47.6g	19.7g/34.7g	30.6g/53.8g	
	ブロック共重合体	PH-2 1.25g	PH-2 5.0g	PH-2 2.33g	PH-2 9.3g	PH-2 6.8g	PH-2 10.6g	
	体積平均粒径	50nm	52nm	33nm	42nm	45nm	49nm	

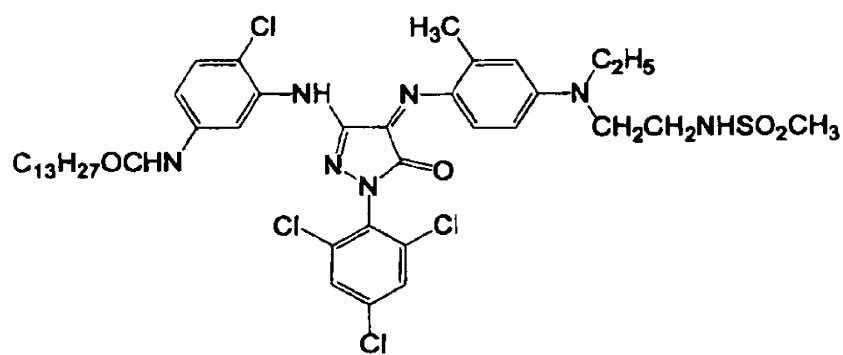
【0149】

【化 16】

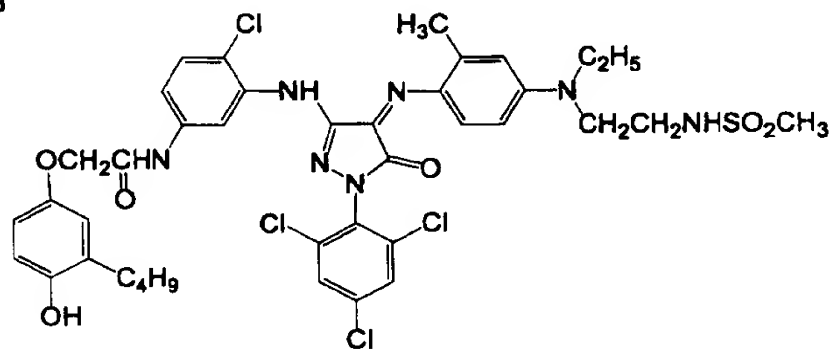
YY-2



MM-2



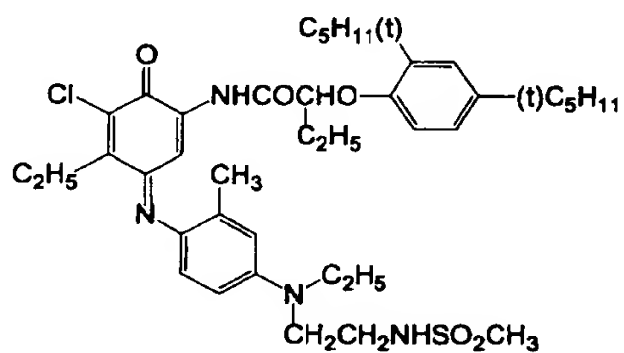
MM-3



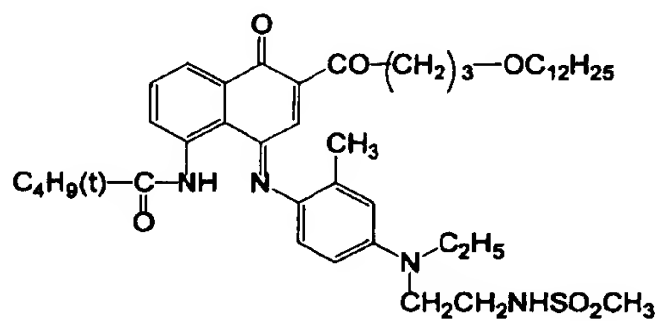
【0150】

【化 1 7】

CC-2



CC-3



【 0 1 5 1 】

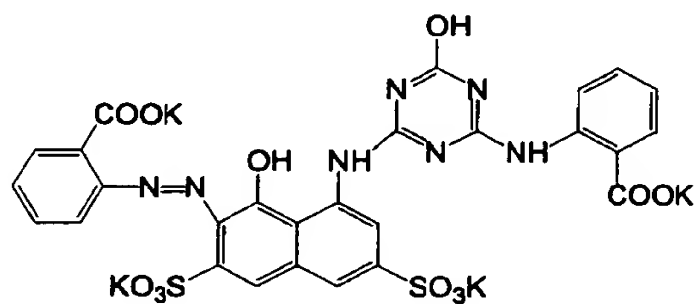
【表9】

	ライト マゼンタインク	マゼンタインク	ライト シアインク	シアインク	イエローインク	ブラックインク
染料	A-1 7.0g	A-1 28.0g	A-2 8.75g	A-2 35.0g	A-3 14.7g A-4 14.0g	A-5 20.0g A-6 20.0g A-7 20.0g A-3 21.0g
ジエチレングリコール	150.0g	110.0g	130.0g	200.0g	160.0g	20.0g
尿素	37.0g	46.0g	—	—	—	—
グリセリン	130.0g	130.0g	150.0g	180.0g	150.0g	120.0g
トリエチレングリコール モノエーテル	130.0g	140.0g	130.0g	140.0g	130.0g	—
ジエチレングリコール モノエーテル	—	—	—	—	—	230.0g
2-ピロリドン	—	—	—	—	—	80.0g
4-74/-465	10.5g	11.5g	11.1g	9.8g	—	—
4-74/-NTG	—	—	—	—	9.0g	8.5g
トリエタノールアミン	6.9g	7.4g	6.8g	6.7g	0.8g	17.9g
ベンゾトリアジン	0.08g	0.07g	0.08g	0.08g	0.06g	0.06g
防腐剤 Proxel XL2	3.5g	2.5g	1.8g	2.0g	2.5g	1.8g

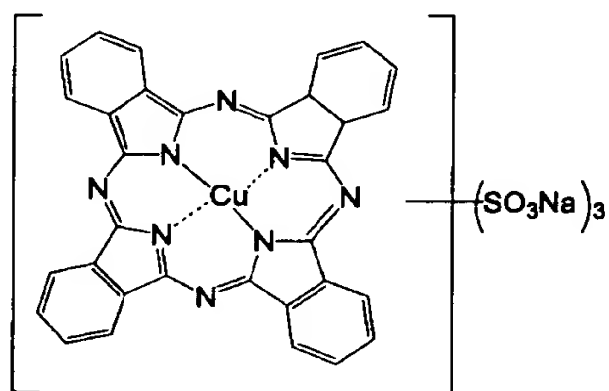
【0152】

【化 18】

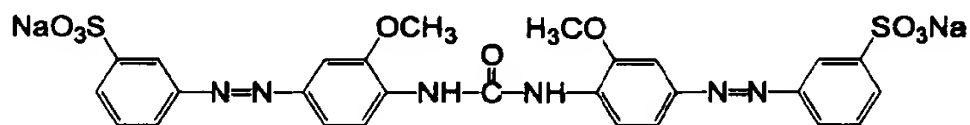
A-1



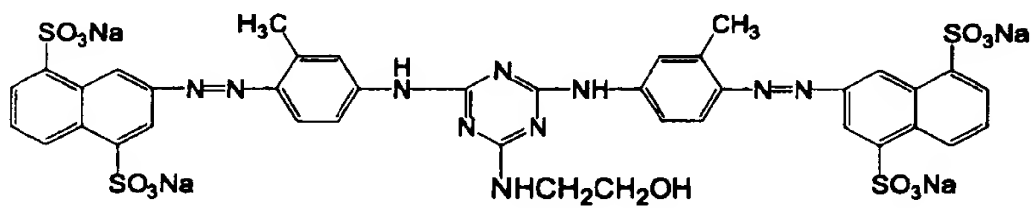
A-2



A-3



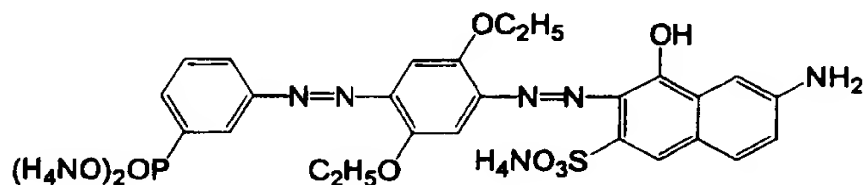
A-4



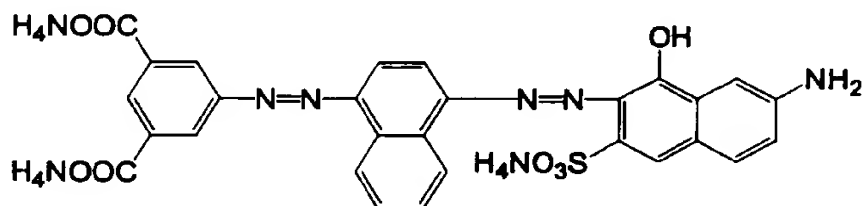
【0153】

【化 1 9】

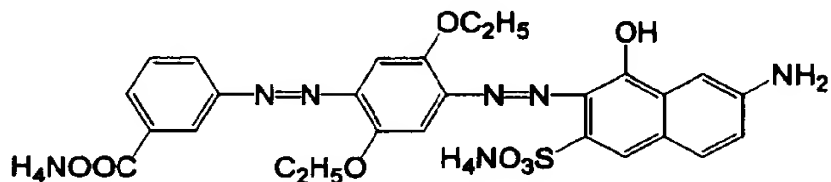
A-5



A-6



A-7



【0 1 5 4】

(画像記録および評価)

作製したインクセット 1 0 1 ~ 1 0 7 を実施例 2 と同様にして画像を記録した後、以下の評価を行った。評価結果を下記表 1 0 および下記表 1 1 に示す。

【0 1 5 5】

<印刷性能①評価>

実施例 2 と同様にして、同様の基準で評価した。

<印刷性能②評価>

実施例 2 と同様にして、同様の基準で評価した。

【0 1 5 6】

<乾燥性評価>

画像を印字した直後に、画像部を指で触れて、生じた汚れを目視にて評価した

。「○」は汚れが発生しなかったことを示す。

＜細線の滲み評価＞

イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの細線パターンを印字し、目視にて評価した。「○」は滲みが確認されなかったことを示し、「△」は若干の滲みが確認されたことを示す。

＜耐水性評価＞

実施例 2 と同様にして、同様の基準で評価した。

【 0 1 5 7 】

＜擦過性評価＞

画像印字後、30 分間経時した画像について、消しゴムで擦って、画像部の濃度変化の有無を目視にて評価した。「A」は濃度変化が殆ど確認されない良好な結果を示し、「B」は濃度変化が確認された不良な結果を示す。

＜紙依存性評価＞

実施例 2 と同様にして、同様の基準で評価した。

＜耐光性評価＞

実施例 2 と同様にして、同様の基準で評価した。

＜暗熱堅牢性評価＞

実施例 2 と同様にして、同様の基準で評価した。

【 0 1 5 8 】

【表 1 0】

インクセッ トNo.	印刷性能 ①	印刷性能 ②	乾燥性	細線の 滲み	耐水性	擦過性	紙依存性	備考
101	A	A	O	O	A	A	O	(本発明)
102	A	A	O	O	A	A	O	(本発明)
103	A	A	O	O	A	A	O	(本発明)
104	A	A	O	O	A	A	O	(本発明)
105	A	A	O	O	A	A	O	(本発明)
106	A	C	O	O	A	A	O	(比較例)
107	A	A	O	△	C	A	×	(比較例)

【 0 1 5 9】

【表 11】

インクセット No.	耐光性				暗熱堅牢性				備考
	Y	M	C	BK	Y	M	C	BK	
101	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
102	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
103	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
104	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
105	A	A	A	A	A	A	A	A	(本発明)
106	A	A	A	A	A	A	A	A	(比較例)
107	A	C	A	B	A	B	A	A	(比較例)

【0160】

表 10 及び表 11 の結果から明らかなように、実施例のインクは、粒径が小さく、印字適性に優れ、滲みが無く、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性を有し、乾燥性、暗熱堅牢性、擦過性にも優れていた。

【0161】

【発明の効果】

本発明によれば、着色微粒子の粒径が小さく、かつ、分散安定性に優れ、紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ、耐水性、耐光性にも優れ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色微粒子分散物を提供することができる。また、本発明によれば、サーマル、圧電、電界または音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、前記ノズル先端における目詰まりの発生が少なく、紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ、耐水性、耐光性にも優れるインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

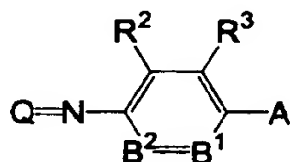
【要約】

【課題】 着色微粒子の粒径が小さく、且つ分散安定性に優れた着色微粒子分散物、および紙依存性が少なく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、且つ耐水性、耐光性にも優れたインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 疎水性セグメントと親水性セグメントで構成されるブロック共重合体と油溶性染料とを含む着色微粒子を含有することを特徴とする着色微粒子分散物およびこれを含有してなるインクジェット記録用インクである。好ましくは、前記油溶性染料が下記一般式（I）で表される染料であることを特徴とする前記着色微粒子分散物およびこれを含有してなるインクジェット記録用インクである。

【化 1】

一般式（I）



【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社